

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 octobre 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/74938 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08K 5/55,
C08G 77/08

(74) Mandataires : JACOBSON, Claude etc.; Cabinet
Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex
09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00982

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 2 avril 2001 (02.04.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/04297 4 avril 2000 (04.04.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DE-
FORTH, Thomas [FR/FR]; Allée 10, 184, rue Marcel
Mérieux, F-69007 Lyon (FR). MIGNANI, Gérard
[FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon
(FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF A BORON DERIVATIVE AS HEAT-ACTIVATED CATALYST FOR POLYMERISATION AND/OR
CROSSLINKING OF SILICONE BY DEHYDROGENATIVE CONDENSATION

WO 01/74938 A1 (54) Titre : UTILISATION D'UN DERIVE DE BORE A TITRE DE CATALYSEUR THERMOACTIVABLE POUR LA POLY-
MERISATION ET/OU RETICULATION DE SILICONE PAR DESHYDROGENOCONDENSATION

(57) Abstract: The invention concerns the use as heat-activated catalyst of at least a boron derivative of formula (I): A_xB(R)_y, for
dehydrogenative concentration between at least a monomer, oligomer and/or polymer organosiloxane having, per molecule, at least
a reactive SiH unit and at least a monomer, oligomer and/or polymer organosiloxane having, per molecule, at least a reactive SiOH
unit.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation à titre de catalyseur thermoactivable d'un moins un dérivé de bore de
formule (I): (A)_xB(R)_y, pour la déshydrogénécondensation entre, d'une part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère or-
ganosiloxane ayant, par molécule, au moins un motif réactif SiH et, d'autre part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère
organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif SiOH.

UTILISATION D'UN DERIVE DE BORE A TITRE DE CATALYSEUR THERMOACTIVABLE POUR LA
POLYMERISATION ET/OU RETICULATION DE SILICONE PAR
DESHYDROGENOCONDENSATION.

La présente invention concerne le domaine de la catalyse des réactions de déshydrogénécondensation entre des monomères, oligomères et/ou polymères de nature polyorganosiloxane possédant, pour une part, au moins un réactif à motif SiH et, pour l'autre part, au moins un motif réactif SiOH, de manière à
5 obtenir une matrice correspondante.

Ce type de matrice est particulièrement intéressant pour élaborer des compositions multiples tels matériaux, adhésifs, produits d'étanchéification, de jointage et les apprêts d'adhésion. Les applications plus particulièrement visées selon l'invention sont l'utilisation de compositions pour la préparation de
10 compositions de type revêtement anti-adhésif utiles notamment pour réaliser des revêtements sur objets tels que des articles ou des supports solides, notamment support papier, tissu, film polymère de type polyester ou polyoléfine, support aluminium, et/ou support métallique tel fer blanc.

Plus précisément, l'invention vise à proposer l'utilisation de nouveaux
15 systèmes catalytiques à base de dérivés de bore, pour la déshydrogénécondensation notamment entre des organosiloxanes de type SiH et des organosiloxanes de type SiOH et plus particulièrement à des fins de polymérisation et/ou réticulation de ces dérivés silicones.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de polymérisation
20 et/ou réticulation de dérivés silicones par déshydrogénécondensation des produits réactifs et dans lequel on a recours aux susdits systèmes catalytiques.

Un autre objectif de l'invention est de proposer des compositions de silicones polymérisables et/ou réticulables par thermoactivation et qui comprennent les matériaux de base comme des monomères, oligomères et/ou
25 polymères de nature polyorganosiloxane portant des motifs SiH et de nature polyorganosiloxane portant des motifs SiOH, les catalyseurs décrits ci-après, et

éventuellement un ou plusieurs additifs choisis parmi ceux généralement connus dans les applications auxquelles sont destinées ces compositions.

La réticulation et/ou polymérisation des monomères, oligomères et/ou polymères de nature polyorganosiloxane à motifs SiH ou SiOH est classiquement
5 activée par voie thermique. Cette activation nécessite généralement des températures très élevées, généralement supérieures à 150°C pour déclencher la réticulation.

L'un des objectifs de la présente invention est précisément de proposer l'utilisation de nouveaux catalyseurs thermoactivables, permettant de déclencher
10 à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 100°C et voire de l'ordre de la température ambiante, la déshydrogénécondensation entre des monomères, oligomères et/ou polymères de nature organosiloxane portant des motifs réactifs SiOH et des monomères, oligomères et/ou polymères de nature organosiloxane portant des motifs réactifs SiH.

15 Cet objectif est précisément atteint à l'aide des catalyseurs dérivant de bore tels que décrits ci-après.

Par ailleurs, les catalyseurs conformes à l'invention sont avantageusement solubles en milieu hydrophobe contrairement aux acides de Lewis classiques tels AlCl_3 , ZnCl_2 ou ZnBr_2 . Ils s'avèrent donc également efficaces pour réaliser la
20 déshydrogénécondensation d'huiles de silicones.

En conséquence, la présente invention a pour premier objet l'utilisation à titre de catalyseur thermoactivable pour la déshydrogénécondensation entre, d'une part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane ayant, par molécule, au moins un radical réactif SiH et, d'autre part, au moins un
25 monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un radical réactif SiOH, d'au moins un dérivé de bore de formule I :



Dans laquelle

- les symboles R, identiques ou différents, représentent

- 5 - un radical alkyle ou alcényle en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué par au moins un élément électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), un groupement électroattracteur comme par exemple les groupements CF₃, NO₂, CN, OCF₃, SF₅, OSO₂CF₃, ou par un radical de formule B(R)₂ avec les deux groupements R étant, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-dessus,
- 10 - un radical alkoxy en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par au moins un élément électroattracteur, notamment un atome d'halogène (le fluor tout particulièrement), ou un groupement électroattracteur comme par exemple les groupements CF₃, NO₂, CN, OCF₃, SF₅, OSO₂CF₃,
- 15 - un radical phényle substitué par au moins un élément électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), ou un groupement électroattracteur, notamment un groupement CF₃, NO₂, CN, OCF₃, SF₅, OSO₂CF₃,
- 20 - un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément électroattracteur, notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), ou un groupement électroattracteur notamment un groupement CF₃, NO₂, CN, OCF₃, SF₅, OSO₂CF₃,
- 25 - un radical -C₂H₄-Si(Q)₃ avec les symboles Q identiques ou différents représentant un groupe alkyle ou alkoxy en C₁ à C₁₀ ou un oligomère siloxane inférieur à 10 atomes de silicium, le cas échéant substitué par un radical de formule B(R)₂ avec les deux groupements R étant, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-dessus ou
- deux radicaux R de la formule générale I peuvent être liés entre eux de manière à constituer avec l'atome de bore auquel ils sont liés un cycle à 5 ou 14 atomes avec ledit cycle pouvant être saturé, insaturé, ponté

et/ou aromatique et comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de bore avec l'atome bore présent dans ledit cycle pouvant lui-même être substitué par un radical tel que défini pour A ou R en formule générale I,

- 5 • les symboles A représentent indépendamment l'un de l'autre
- un atome d'hydrogène
 - un atome d'halogène ou
 - un radical hydroxyle.
- 10 • x représente 0 ou l'entier 1 ou 2 et y l'entier 1, 2 ou 3 avec la somme de x+y étant égale à 3 et
- sa ou ses formes solvatées.

Les catalyseurs conformes à l'invention sont de manière générale des composés très hygroscopiques. En conséquence, ces composés peuvent se présenter sous l'aspect d'un mélange entre le composé tel que défini en formule

15 générale I et sa ou ses différente(s) forme(s) hydratée(s). De même, lors de la formulation de ce catalyseur avec un solvant, on observe la formation de dérivés solvatés. Ce phénomène peut s'observer avec des solvants aprotiques tels les éthers, esters et silicones ou des solvants protiques comme les alcools, acides carboxyliques, silanols, amines, thiols, l'eau ou leurs mélanges.

20 Comme précisé précédemment, ces catalyseurs sont particulièrement intéressants en terme de réactivité dans la mesure où ils sont actifs à faibles concentrations et ne nécessitent avantageusement que de faibles quantités d'énergie pour effectuer la déshydrogénécondensation. Ils sont en effet activables à une température inférieure à 150°C de préférence inférieure à 100°C

25 voire à la température ambiante.

Les catalyseurs revendiqués se révèlent donc particulièrement avantageux en termes de rentabilité et de coût pour les procédés industriels.

Ils sont en particulier intéressants pour préparer des réseaux silicones dans des conditions douces. Les applications visées concernent notamment l'anti-adhérence papier où l'on souhaite remplacer les systèmes actuels par des systèmes moins onéreux et les mousses de silicones où l'on recherche à

5 contrôler le dégagement d'hydrogène et la qualité du réseau. Pour la première application, il est indispensable de contrôler la diffusion de l'hydrogène afin d'éviter la formation de bulles. Pour la seconde application, il faut gérer la taille des bulles afin d'optimiser les propriétés de la mousse finale.

Plus préférentiellement, les symboles R de la formule générale (I) sont

10 choisis de manière à conférer à l'atome de bore auquel ils sont liés un encombrement stérique suffisant pour lui assurer une protection efficace notamment pour prévenir son oxydation et/ou hydratation. En l'espèce, les catalyseurs de formule générale (I) dans laquelle au moins un des symboles R et de préférence au moins deux d'entre eux représentent un radical phényle ou

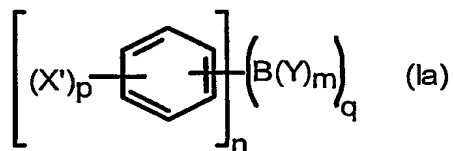
15 aryle sont particulièrement intéressants.

De même, il est avantageux que les symboles R soient substitués et notamment par des éléments et/ou groupements électroattracteurs de manière à assurer audit atome de bore une électronégativité qui soit compatible avec ses propriétés électrophiles. C'est ainsi que s'avèrent particulièrement efficaces des

20 catalyseurs de formule générale (I) dans laquelle les symboles R contribuent globalement avec le ou les symboles A à un σ_p au moins égal à celui de 3 radicaux (C_6H_4F).

Sont notamment préférés selon l'invention, les catalyseurs répondant à la formule générale (Ia)

25



dans laquelle

- q représente un entier compris entre 1 et 3,

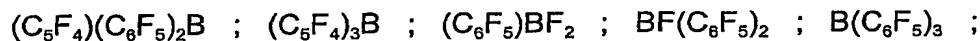
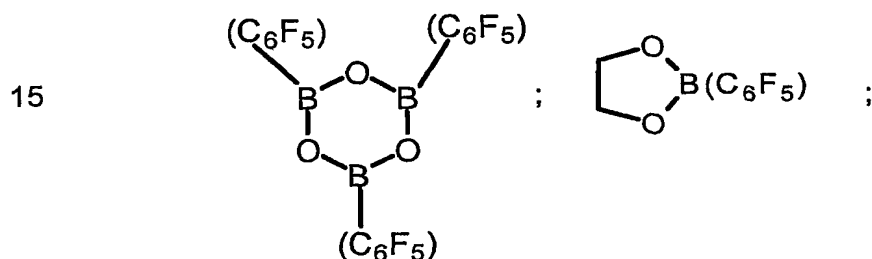
- n représente un entier compris entre 1 et 3 et m représente 0 ou l'entier 1 ou 2 avec la somme de n et m étant égale à 3,
- les symboles Y sont identiques ou différents et représentent
 - a) un atome d'hydrogène,
 - 5 b) un groupement hydroxyle,
 - c) un atome d'halogène,
 - d) un radical alkyle ou alcényle en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié, de préférence substitué par au moins un élément électroattracteur comme un atome d'halogène et en particulier un atome de fluor, ou par un radical de formule $B(R)_2$ avec R tel que défini
 - 10 ci-dessus,
 - e) un radical alkoxy en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié, de préférence substitué par au moins un élément électroattracteur comme un atome d'halogène et en particulier un
 - 15 atome de fluor,
 - f) $-C_2H_4-Si(Q)_3$ avec les symboles Q identiques ou différents représentant un groupe alkyle ou alkoxy en C_1 à C_{10} ou un oligomère siloxane inférieur à 10 atomes de silicium le cas échéant substitué par un radical de formule $B(R)_2$ avec R tel que défini ci-dessus, ou
 - 20 g) deux groupements Y peuvent être liés entre eux de manière à constituer avec l'atome de bore auquel ils sont liés un cycle polycondensé ou non en C_5-C_{14} avec ledit cycle pouvant être saturé, insaturé, ponté et/ou aromatique et comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de bore avec l'atome bore présent dans ledit cycle pouvant lui-même être
 - 25 substitué par un radical tel que défini pour Y en formule générale (Ia) et
- les symboles X' sont identiques ou différents et représentent
 - un atome d'halogène de préférence un atome de fluor,
 - un radical hydrocarboné en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_8 , linéaire,
 - 30 ramifié, mono- ou poly- cyclique, saturé, insaturé ou aromatique et

de préférence substitué par au moins un élément électroattracteur comme un atome d'halogène et en particulier un atome de fluor ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, mono- poly- ou per-halogéné avec en particulier le fluor comme atome d'halogène, et

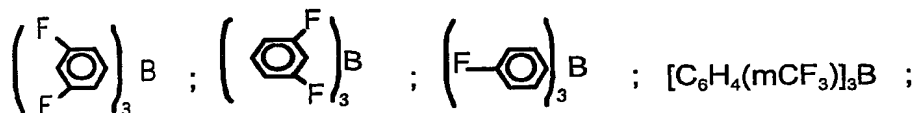
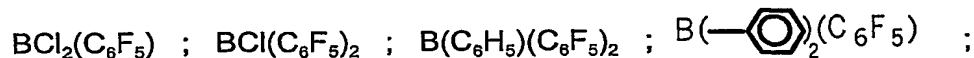
- les indices p sont identiques ou différents et représentent 0 ou un entier compris entre 1 et 5, avec de préférence au moins l'un des symboles p supérieur à 3 et plus préférentiellement égal à 5, avec la somme p + q étant inférieure à 6.

Les catalyseurs de formule générale (Ia) dans laquelle Y répond aux définitions a), b), c), d) et e) sont particulièrement intéressants.

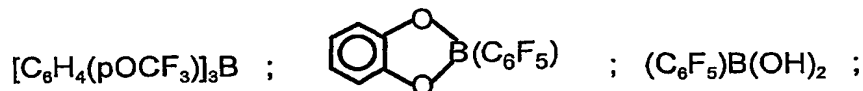
A titre représentatif des catalyseurs convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés suivants :

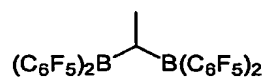
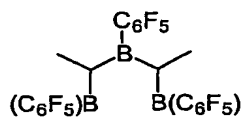
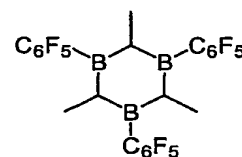
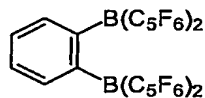
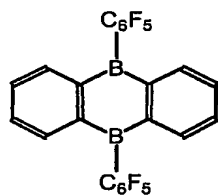
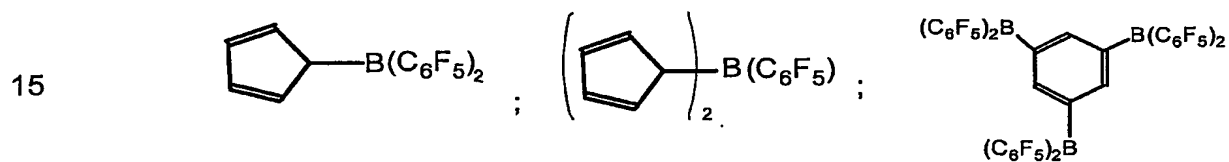
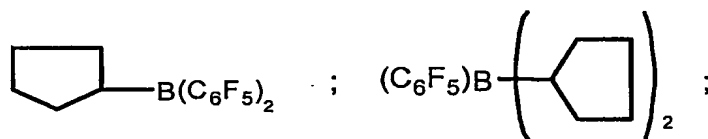
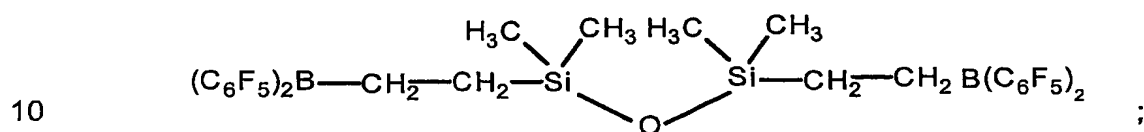
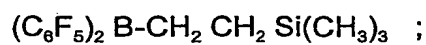
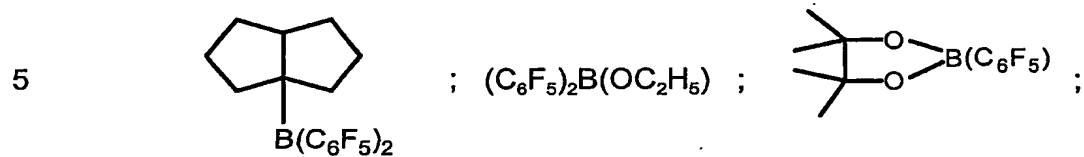
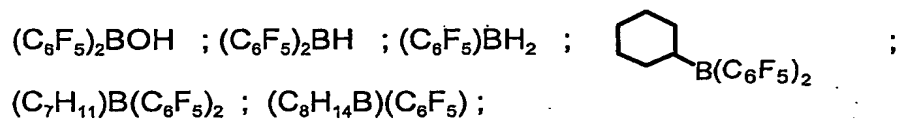


20

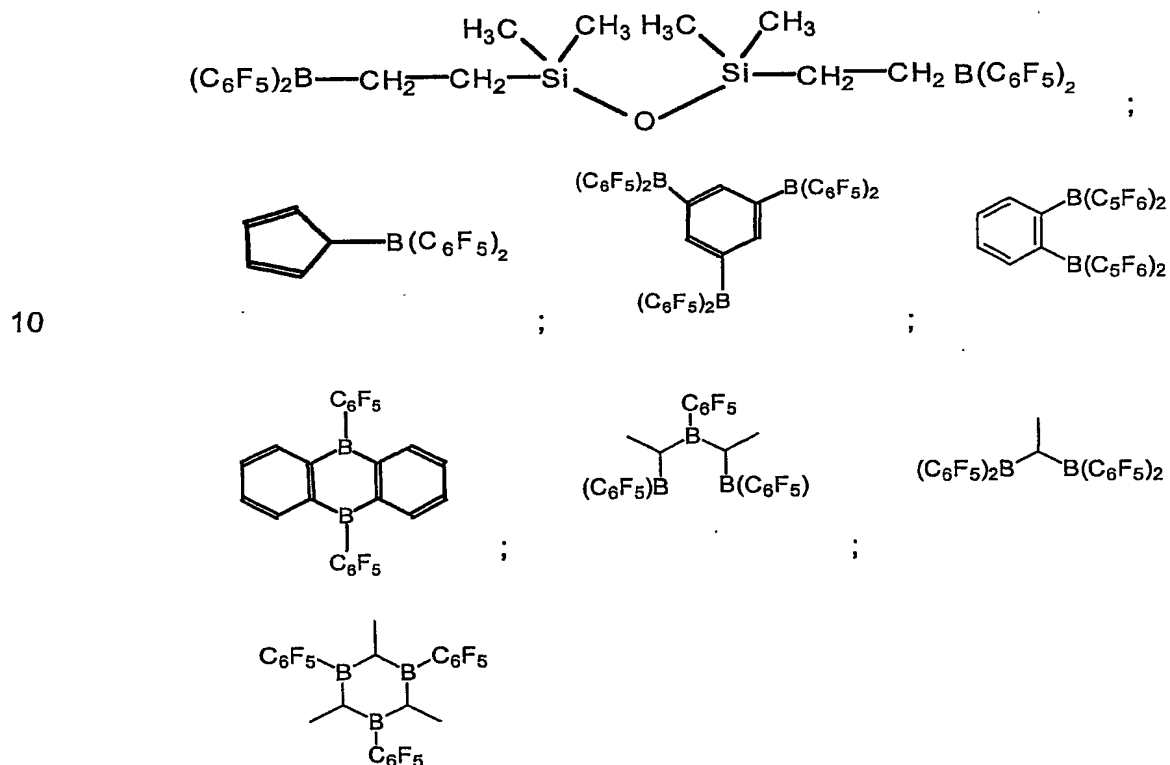
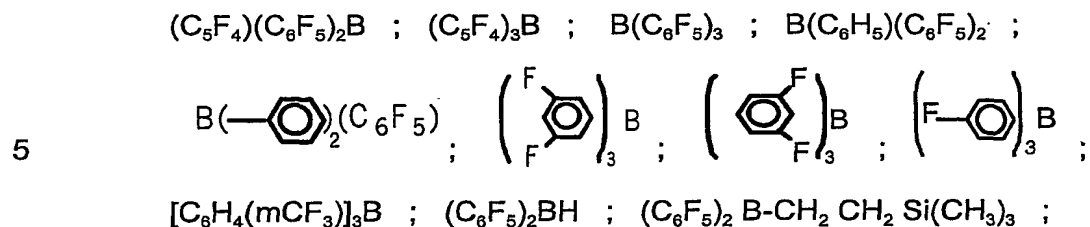


25





Sont tout particulièrement préférés selon l'invention, les catalyseurs suivants



15 Les catalyseurs selon l'invention peuvent être mis en oeuvre, tels qu'ils sont obtenus à l'issue de leur procédé de préparation, par exemple sous forme solide ou liquide, ou en solution dans au moins un solvant approprié, dans les compositions de monomères, oligomères et/ou polymères qui sont destinées à être déshydrogénécondensées. Dans le cadre de l'invention, le terme solvant

englobe les produits solubilisant les catalyseurs solides et les produits diluant les catalyseurs liquides ou solides.

De préférence, les catalyseurs sont généralement mis en oeuvre en solution dans un solvant. Les proportions pondérales entre le ou les catalyseurs, d'une part, et le solvant, d'autre part, sont comprises entre 0.1 et 99 parties pour 100 parties de solvant et, de préférence de 10 à 50 parties.

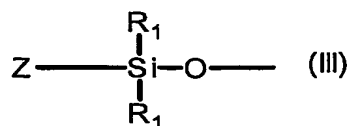
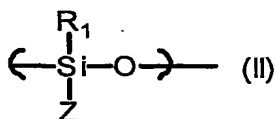
Les solvants pouvant être utilisés sont décrits ci-après.

Le catalyseur est mis en oeuvre en quantité suffisante pour amorcer la déshydrogénécondensation. Cette quantité est généralement comprise entre 0,0001 et 5 parties en poids, le plus souvent entre 0,001 et 0,5 parties en poids pour 100 parties en poids de la matière sèche en monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxane à faire réagir.

Pour l'activation des catalyseurs selon l'invention, différentes sources de chauffage peuvent être utilisées.

En ce qui concerne les monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature organosiloxane, il s'agit, d'une part, de monomères, oligomères et/ou polymères polyorganosiloxanes dits (A) ayant, par molécule, au moins un motif réactif SiH et, d'autre part, de monomères, oligomères et/ou polymères polyorganosiloxanes dits (B) ayant, par molécule, au moins un motif réactif SiOH.

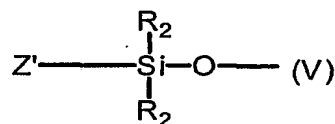
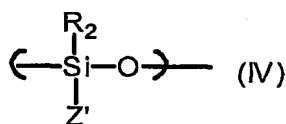
De préférence, les dérivés polyorganosiloxanes (A) possèdent au moins des motifs de formule (II) et sont terminés par des motifs de formule (III) ou cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

- 5
- les symboles R_1 , identiques ou différents et représentent :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué
- 10
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, éventuellement substituée,
- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :
 - un radical hydrogène,
- 15
- un groupement R_1 ,
 - avec l'un au moins des symboles Z constituant, par molécule, un motif SiH .

20 De préférence, les dérivés polyorganosiloxanes (B) possèdent au moins des motifs de formule (IV) et sont terminés par des motifs de formule (V) ou cycliques constitués de motifs de formule (IV) représentées ci-dessous :

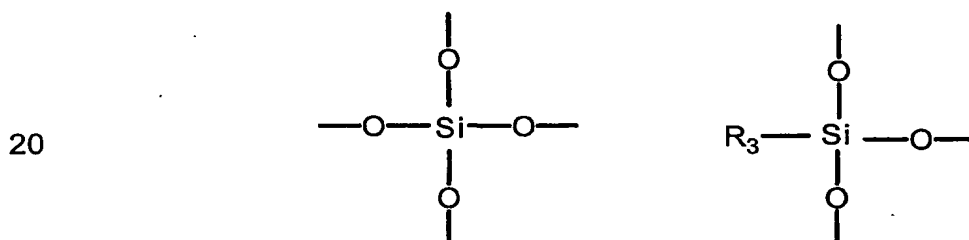


dans lesquelles :

- 25
- les symboles R_2 , identiques ou différents et représentent :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de

préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- 5 • un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, éventuellement substituée,
- 10 - les symboles Z' sont semblables ou différents et représentent :
 - un groupement hydroxyle,
 - un groupement R_1 ,
 - avec l'un au moins des symboles Z' constituant, par molécule, un motif SiOH.
- 15 Les composés de type (A) et (B) peuvent également inclure dans leur structure des motifs dits Q ou T définis comme

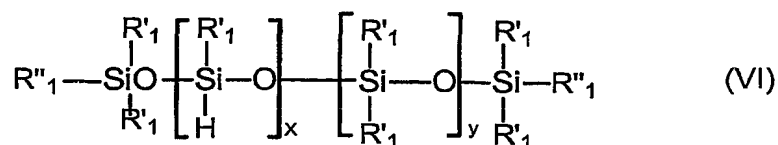


avec R_3 pouvant représenter un des substituants proposés pour R_1 ou R_2 .

- 25 Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes (A) utilisés comportent de 1 à 50 motifs SiH par molécule.

Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes (B) utilisés comportent de 1 à 50 motifs SiOH par molécule.

Sont notamment préférés à titre de dérivés (A) les oligomères et polymères
5 répondant à la formule générale VI :

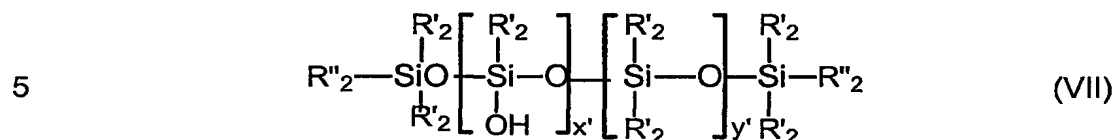


dans laquelle :

- 10 - x et y un nombre entier variant entre 0 et 200
- R'₁ et R''₁ représentent indépendamment l'un de l'autre :
- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - 15 • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
 - 20 • une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle,

avec les radicaux R'₁ pouvant être identiques ou différents.

Sont notamment préférés à titre de dérivés (B) les oligomères et polymères répondant à la formule générale VII :



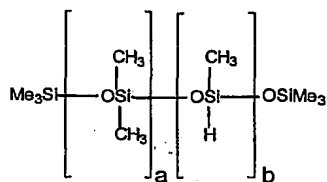
dans laquelle :

- x' et y' un nombre entier variant entre 0 et 1200
- R'₂ et R''₂ représentent indépendamment l'un de l'autre

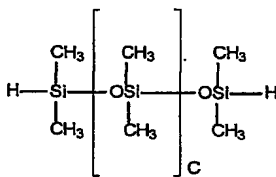
- 10 • un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- 15 • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- 20 • un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
- 20 • une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement,

avec les radicaux R'₂ pouvant être identiques ou différents.

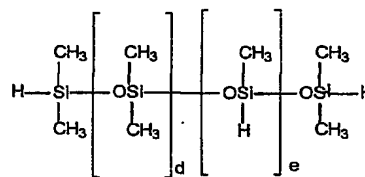
Conviennent tout particulièrement à l'invention à titre de dérivé de silicone (A) les composés suivants :



S1



S2



S3

5

avec a, b, c, d et e représentant un nombre variant de :

- dans le polymère de formule S1 :

10 $0 \leq a \leq 150$ de préférence $0 \leq a \leq 100$ de préférence $0 \leq a \leq 20$

et

$1 \leq b \leq 55$ de préférence $10 \leq b \leq 55$ de préférence $30 \leq b \leq 55$

- dans le polymère de formule S2 :

15 $0 \leq c \leq 15$

- dans le polymère de formule S3 :

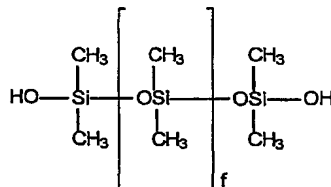
$5 \leq d \leq 200$ de préférence $20 \leq d \leq 50$

et

20 $2 \leq e \leq 50$ de préférence $10 \leq e \leq 30$

En ce qui concerne le dérivé de silicone de type (B), il peut notamment s'agit du composé de formule S4 :

25



S4

avec $1 \leq f \leq 1200$ de préférence $50 \leq f \leq 400$ de préférence $150 \leq f \leq 250$.

Conviennent tout particulièrement à l'invention les polyorganosiloxanes dont les motifs de formules (II) et/ou (III) pour le type (A) et (IV) et (V) pour le type (B) possèdent au moins un radical phényle ou méthyle à titre de radical R_1 pour (A) et R_2 pour (B).

Un second aspect de la présente invention vise un procédé pour polymériser et/ou réticuler, d'une part, des monomères, oligomères ou polymères de type organosiloxane possédant au moins par molécule un radical SiH réactif dit composé (A) et, d'autre part, des monomères, oligomères ou polymères de type organosiloxane possédant au moins par molécule un radical SiOH réactif dit composé (B), caractérisé en ce que l'on procède à au moins une déshydrogénécondensation entre lesdits composés (A) et (B) en présence d'un catalyseur tel que défini précédemment et en ce que la déshydrogénécondensation est initiée par thermoactivation dudit catalyseur.

Les composés A et B sont conformes aux définitions soumises précédemment.

Deux modes de réalisation sont possibles pour l'ajout du catalyseur conforme à l'invention.

Celui-ci peut soit être ajouté au mélange des composés A et B, par exemple des polymères du type S1 ou S2 ou S3 avec un polymère du type S4, soit, de préférence, être au préalable mélangé avec le composé B, par exemple le polymère du type S4, avant d'être mis en présence du composé A, par exemple le polymère S1 ou S2 ou S3.

Quelle que soit la variante considérée, le catalyseur peut être mis en œuvre tel quel, ou en solution dans un solvant.

Généralement, les mélanges sont réalisés sous agitation à température ambiante.

La solution de catalyseur peut par exemple être utilisée pour préparer un bain avec le ou les monomères, oligomères et/ou polymères à polymériser et/ou réticuler par déshydrogénécondensation, de manière à ce que la concentration du ou des catalyseurs présents soit comprise entre 0.01 et 5% en poids dans ledit bain, et de préférence entre 0.05 et 0.5%.

Les solvants utilisables pour les catalyseurs sont très nombreux et variés et sont choisis selon le catalyseur utilisé et les autres constituants de la composition ainsi préparée. En général, les solvants peuvent être des alcools, des esters, des éthers, des cétones, l'eau à l'état de traces et les carbonates.

Les alcools couramment employés sont le para-tolyl-éthanol, l'isopropyl-benzyl-alcool, l'alcool benzylique, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le butanol. Les éthers communément utilisés sont le méthoxy-2-éthanol, l'éthoxy-2-éthanol, le diéthylène-glycol, di-n-butyléther. Les esters usuels sont le dibutylmaléate, diméthyl-éthylmalonate, salicylate de méthyle, dioctyladipate, tartrate de butyle, lactate d'éthyle, lactate de n-butyle, lactate d'isopropyle. D'autres solvants utilisables pour le bain du catalyseur et entrant dans les autres catégories de solvants citées ci-dessus sont l'acétonitrile, le benzonitrile, l'acétone, le cyclohexanone, et le tétrahydrofurane.

Un troisième aspect de l'invention concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation, caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part, des monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes ayant, par molécule, au moins un motif réactif SiH et, d'autre part, des monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes ayant, par molécule, au moins un motif réactif SiOH tels que définis précédemment et au moins à titre de catalyseur un dérivé du bore conforme à l'invention.

Ces composés sont généralement présents dans ladite composition dans les quantités proposées précédemment.

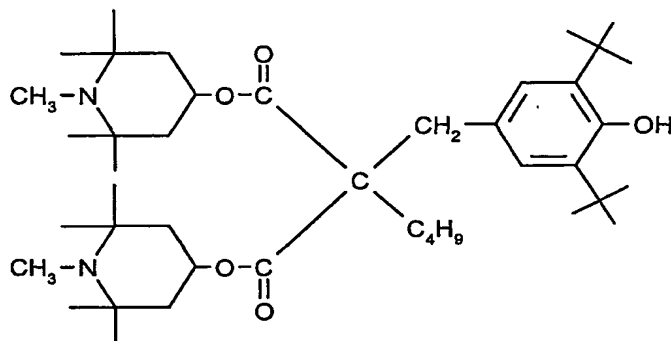
Parmi les additifs utilisés, on peut utiliser notamment un additif de stabilisation. Il s'agit généralement d'un agent aminé. Cette amine peut être une amine secondaire ou une amine tertiaire.

On peut notamment utiliser les amines décrits dans WO 98/07798.

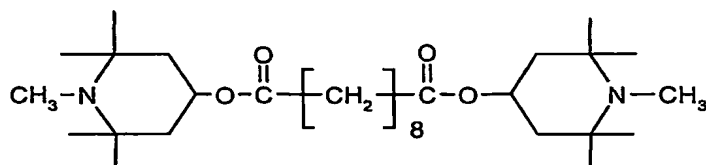
Il est à noter que la plupart des amines encombrées utilisées comme agent de stabilité à la lumière (type "HALS") se révèlent être de très bonnes candidates pour satisfaire aux exigences des agents stabilisants utilisés dans le cadre de l'invention, bien que leur propriété intrinsèque de stabilité à la lumière n'ait pas de relation directe avec le mode d'action des agents aminés stabilisants des compositions selon l'invention. A ce sujet, il est possible d'utiliser les différents types d'amines encombrées des documents EP 162 524 et EP 263 561.

De nombreux types d'amines encombrées disponibles dans l'industrie ont donné de bons résultats, et notamment :

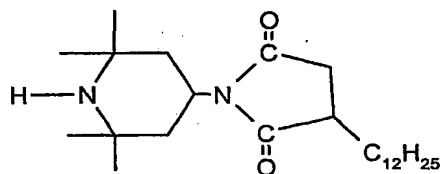
- les produits TINUVIN commercialisés par la société CIBA GEIGY, en particulier les produits TINUVIN 144® et TINUVIN 765®, décrits ci-après,
- les produits CYAGARD commercialisés par CYTEC, en particulier le produit CYAGARD UV 1164L®, et
- les produits SANDUVAR, en particulier le produit SANDUVAR 3055®, décrit ci-après commercialisé par la société SANDOZ.



Tinuvin 144

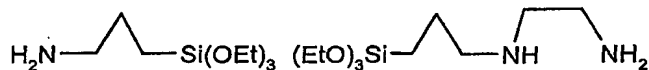
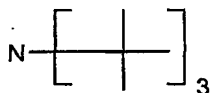
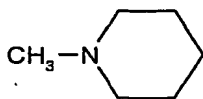


Tinuvin 765



Sanduvar 3055

D'autres types d'amines répondant aux formules suivantes sont également de bonnes candidates pour être utilisées dans les compositions de l'invention; à titre d'exemple, la structure de certaines de ces amines est donnée ci-dessous :



10

Le pourcentage d'agent aminé généralement utilisé en poids par rapport au poids total de la matrice silicone est compris entre 1 et 1.000 ppm et de préférence entre 10 et 100 ppm. Dans le cas d'agent aminé de type HALS, la quantité est de l'ordre de 20 à 100 ppm.

Les compositions selon l'invention peuvent comporter en outre d'autres ingrédients tels que des modulateurs d'adhérence permettant d'augmenter ou de diminuer les forces d'adhérence obtenues des pigments, des photosensibilisateurs, des agents fongicides, bactéricides et anti-microbiens, des inhibiteurs de corrosion, etc..

20

La présente invention a également pour objet les résines ou polymères susceptibles d'être obtenus à partir des compositions décrites précédemment.

Les compositions selon l'invention sont utilisables telles quelles ou en solution dans un solvant organique. Elles sont utiles dans le domaine des revêtements anti-adhérents sur les matériaux cellulosiques, les peintures, l'encapsulation de composants électriques et électroniques, les revêtements pour textiles, ainsi que pour le gainage de fibres optiques.

Elles sont tout particulièrement intéressantes lorsqu'elles sont utilisées telles quelles pour rendre un matériau non adhérent, tel que des feuilles métalliques, du verre, des matières plastiques ou du papier, à d'autres matériaux auxquels il adhèreraient normalement.

L'invention vise donc également un procédé permettant de rendre des articles (feuilles par exemple) non adhérents à des surfaces auxquelles ils adhèrent normalement, procédé caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer une quantité de composition de l'invention, comprise généralement entre 0,1 et 5 g par m² de surface à enduire et à réticuler et/ou polymériser ladite composition par déshydrogénécondensation en l'exposant à une source de chauffage.

Cette invention s'étend également aux revêtements dérivant des compositions résines et/ou polymères revendiqués. Il peut s'agir de revêtement de type vernis, revêtement adhésif, revêtement anti-adhérent et/ou une encre. On peut également obtenir des revêtements silicones dans le domaine de l'encapsulation de composants électroniques ou de revêtements pour fibres optiques.

Les compositions sans solvant, c'est-à-dire non diluées, sont appliquées à l'aide de dispositifs aptes à déposer, d'une façon uniforme, de faibles quantités de liquides.

Les quantités de compositions déposées sur les supports sont variables et s'échelonnent le plus souvent entre 0,1 et 5 g/m² de surface traitée. Ces quantités dépendent de la nature des supports et des propriétés anti-adhérentes recherchées. Elles sont plus souvent comprises entre 0,5 et 1,5 g/m² pour des supports non poreux.

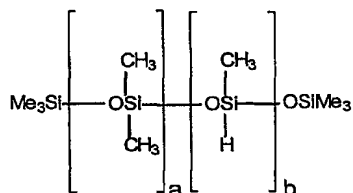
La présente invention a également pour objet les articles (feuilles par exemple) constituées d'un matériau solide (métal, verre, matière plastique, papier ...) dont une surface au moins est revêtue de la composition ci-dessus réticulée thermiquement.

5 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Matériel et méthode

Les polymères polyorganosiloxanes utilisés sont les suivants :

10



S1

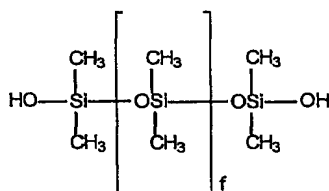
15

avec a et b représentant

Polymère S1 avec

$0 \leq a \leq 20$

et

20 $30 \leq b \leq 55$ 

25

S4

avec $150 \leq f \leq 250$.

Exemple -1-

On prépare un mélange du polymère polyorganosiloxane S4, $[OH] = 0.2 \%$, à raison de 10g et du catalyseur Tris(pentafluorophényl)borane (TPB) à 10% en solution dans le o-xylène a raison de 30 μ l.

Ensuite on ajoute sous agitation le deuxième polymère polyorganosiloxane de type (A) S1, $[SiH] = 32\%$, à raison de 0.13g.

Le rapport molaire de motifs SiH / SiOH est à 1,2 et la concentration du Tris(pentafluorophényl)borane (TPB) est de 300 ppm massique dans le mélange des huiles silicones.

On enregistre le temps de prise en masse de polymère silicone après mélange sous agitation. Le temps de gel correspondant au passage de l'état liquide à l'état solide est à supérieure de 4h à 25°C.

Exemple -2-

On réalise la même expérience qu'à l'exemple -1- excepté qu'on mélange les huiles silicones à motifs SiH et à motifs SiOH et on chauffe ce mélange à 80°C avant le rajout du TPB.

Le temps de gel est de 1 minute 30 secondes. On observe instantanément une forte formation de gaz.

Exemple -3-

On réalise la même expérience qu'à l'exemple -1- excepté qu'on mélange les huiles silicones à motifs SiH et à motifs SiOH et on chauffe ce mélange à 100°C avant le rajout du TPB.

Le temps de gel est trouvé égal à 18 secondes. On observe instantanément une forte formation de mousse.

Exemple -4-

On réalise la même expérience qu'à l'exemple -1- excepté qu'on mélange les huiles silicones à motifs SiH et à motifs SiOH et on chauffe ce mélange à 110°C avant le rajout du TPB.

5 Le temps de gel est trouvé égal à 25 secondes. On observe instantanément une forte formation de mousse et instantanément une formation du gel autour de la gouttelette de la solution du catalyseur ajoutée dans le mélange des huiles à motifs SiH et SiOH. Ceci explique la légère augmentation du temps de gel vis à vis la même expérience à 100 °C

10

Exemple-5-

On prépare un mélange de polymère S4, [OH] = 0.2 % , à raison de 50g et du catalyseur TPB à 5.1% en solution dans le o-xylène à raison de 0.5 g.

15

Ensuite on ajoute sous agitation la deuxième polymère S1, [SiH] = 32%, à raison de 0.82g.

Le rapport de motifs SiH / SiOH est à 1,5 et la concentration du TPB est de 500 ppm massique dans le mélange des huiles silicones.

20 Le mélange est appliqué en couche mince à l'aide d'une barre calibrée Barre Lisse de façon à déposer 2 à 3g/m² sur un film polyester.

La durée de vie en pot est de 30 minutes.

Le revêtement polymérise en moins de 1 min à 110°C conduisant à une couche bien réticulée.

25 Les couches polymérisées obtenues sont ensuite adhésivées à 15 minutes avec un adhésif acrylique du type TESA4970® commercialisé par la société Beiersdorf (BDF), Hamburg. Les complexes sont mis en pression à 70g /cm² et les forces de décollement sont mesurées après 20h à 20°C (Finat 3) et après 20h à 70°C (Finat 10). Les forces de décollement obtenues par pelage à 180° de

30 l'adhésif sur un dynamomètre sont résumées en tableau 1 (figurant en exemple 8).

Exemple-6-

- On réalise la même réaction qu'à l'exemple –5- excepté le rajout du catalyseur
- 5 TPB à 5.1% en solution dans le o-xylène qui est introduit à raison de 0.2g.
- Le rapport molaire de motifs SiH / SiOH est à 1,5 et la concentration du TPB est de 200 ppm massique dans le mélange des huiles silicones.
- La durée de vie en pot est supérieure à 30 minutes et inférieure à 24 heures.
- Le revêtement polymérise en moins de 1 min à 110°C conduisant à une couche
- 10 bien réticulée.
- Les couches polymérisées obtenues sont ensuite adhésivées à 15 minutes avec un adhésif acrylique du type TESA4970®. Les complexes sont mis en pression à 70g /cm² et les forces de décollement sont mesurées après 20h à 20°C (Finat 3) et après 20h à 70°C (Finat 10). Les forces de décollement obtenues par pelage à
- 15 180° de l'adhésif sur un dynamomètre sont résumées en tableau 1 (figurant en exemple 8).

Exemple-7-

- 20 On réalise la même réaction qu'à l'exemple –5- excepté le rajout du catalyseur TPB à 5.1% en solution dans le o-xylène qui est introduit à raison de 0.1g.
- Le rapport molaire de motifs SiH / SiOH est à 1,5 et la concentration du TPB est de 100 ppm massique dans le mélange des huiles silicones.
- La durée de vie en pot est supérieure à 24 heures et inférieure à 48 heures.
- 25 Le revêtement polymérise en moins de 1 min à 110°C conduisant à une couche bien réticulée.
- Les couches polymérisées obtenues sont ensuite adhésivées à 15 minutes avec un adhésif acrylique du type TESA4970®. Les complexes sont mis en pression à 70g /cm² et les forces de décollement sont mesurées après 20h à 20°C (Finat 3)
- 30 et après 20h à 70°C (Finat 10). Les forces de décollement obtenues par pelage à

180° de l'adhésif sur un dynamomètre sont résumées en tableau 1 (figurant en exemple 8).

Exemple-8-

5

On réalise la même réaction qu'à l'exemple -5- excepté le rajout du catalyseur TPB à 5.1% en solution dans le o-xylène qui est introduit à raison de 0.2g.

Le rapport molaire de motifs SiH / SiOH est à 1,5 et la concentration du TPB est de 200 ppm massique dans le mélange des huiles silicones.

10 La durée de vie en pot est supérieure à 30 minutes et inférieure à 24 heures.

Le revêtement polymérise en moins de 1 min à 130°C conduisant à une couche bien réticulée.

Les couches polymérisées obtenues sont ensuite adhésivées à 15 minutes avec un adhésif acrylique du type TESA4970®. Les complexes sont mis en pression à

15 70g /cm² et les forces de décollement sont mesurées après 20h à 20°C (Finat 3) et après 20h à 70°C (Finat 10). Les forces de décollement obtenues par pelage à 180° de l'adhésif sur un dynamomètre sont résumées en tableau 1.

Tableau 1 :

20

Exemple	Concentration du TPB dans le mélange réactif	Température de réticulation	F ₃ (g/cm ²)	F ₁₀ (g/cm ²)
5	500 ppm	1 min à 110°C	2.86	5.58
6	200 ppm	1 min à 110°C	1.93	3.52
7	200 ppm	1 min à 130°C	2.27	3.77
8	100 ppm	1 min à 110°C	1.41	2.46

Exemple-9-

- On réalise la même réaction qu'à l'exemple –5- excepté le rajout de catalyseur
- 5 TPB à 5.1% en solution dans le o-xylène qui est introduit à raison de 0,05g.
- Le rapport molaire de motifs SiH / SiOH est à 1,5 et la concentration du TPB est de 50 massique ppm dans le mélange des huiles silicones.
- La durée de vie en pot est supérieure à 48 heures.
- Le revêtement ne polymérise pas en moins de 1 min à 110°C.

10

Exemple-10-

- On réalise la même réaction qu'à l'exemple –5- excepté qu'on ne rajout pas de catalyseur TPB.
- 15 Le rapport molaire de motifs SiH / SiOH est de 1,5.
- La durée de vie en pot est infinie.
- Le revêtement ne polymérise pas en moins de 1 min à 110°C.

Exemple-11-

- 20 Dans un réacteur muni d'une colonne graduée à mercure, on introduit 0.0851g du polymère S1, [SiH] = 32% et 3.662g du polymère S4, [OH] = 0.2%.
- Le rapport molaire de motifs SiH / SiOH est de 1,6.
- On porte à 80°C et on rajoute 0.1 ml d'une solution constituée de 0.0519g du TPB dans 0.5 ml d'éther soit 0.5% massique du TPB dans le mélange des
- 25 polymères.
- Au terme de 5 minutes, l'ensemble des motifs SiH est consommé.

REVENDICATIONS

1. Utilisation à titre de catalyseur thermoactivable pour la déshydrogénécondensation entre, d'une part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane ayant, par molécule, au moins un motif réactif SiH
 5 et, d'autre part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif SiOH, d'au moins un dérivé de bore de formule I :



Dans laquelle

- 10 • les symboles R, identiques ou différents, représentent
- un radical alkyle ou alcényle en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué par au moins un élément électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), ou un groupement électroattracteur comme par
 15 exemple les groupements CF₃, NO₂, CN, OCF₃, SF₅, OSO₂CF₃, ou par un radical de formule B(R)₂ avec les deux groupements R étant, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-dessus,
 - un radical alkoxy en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par au moins un élément électroattracteur,
 20 notamment un atome d'halogène (le fluor tout particulièrement), ou un groupement électroattracteur comme par exemple les groupements CF₃, NO₂, CN, OCF₃, SF₅, OSO₂CF₃
 - un radical phényle substitué par au moins un élément électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), ou un
 25 groupement électroattracteur, notamment un groupement CF₃, NO₂, CN, OCF₃, SF₅, OSO₂CF₃
 - un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément

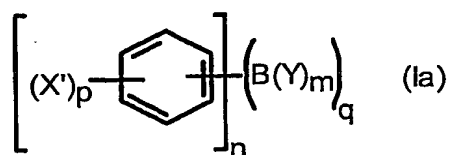
électroattracteur, notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), ou un groupement électroattracteur notamment un groupement CF_3 , NO_2 , CN , OCF_3 , SF_5 , OSO_2CF_3

- 5 - un radical $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{Q})_3$ avec les symboles Q identiques ou différents représentant un groupe alkyle ou alkoxy en C_1 à C_{10} ou un oligomère siloxane inférieur à 10 atomes de silicium, le cas échéant substitué par un radical de formule $\text{B}(\text{R})_2$ avec les deux groupements R étant, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis précédemment ou
- 10 - deux radicaux R de la formule générale I peuvent être liés entre eux de manière à constituer avec l'atome de bore auquel ils sont liés un cycle à 5 ou 14 atomes avec ledit cycle pouvant être saturé, insaturé, ponté et/ou aromatique et comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de bore avec l'atome bore présent dans ledit cycle pouvant lui-même être substitué par un radical
- 15 tel que défini pour A ou R' en formule générale I,
 - les symboles A représentent indépendamment l'un de l'autre
 - un atome d'hydrogène
 - un atome d'halogène ou
 - un radical hydroxyle.
- 20 • x représente 0 ou l'entier 1 ou 2 et y l'entier 1, 2 ou 3 avec la somme de $x+y$ étant égale à 3 et
- sa ou ses formes solvatées.

25 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins l'un des symboles R dans le catalyseur de formule générale I représente un radical phényle ou aryle.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les symboles R de la formule générale I du catalyseur contribuent globalement avec le ou les symboles A à un σ_p au moins égal à celui de 3 radicaux (C_6H_4F).

- 5 4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le catalyseur répond à la formule générale (Ia)



10

dans laquelle

- q représente un entier compris entre 1 et 3,
- n représente un entier compris entre 1 et 3 et m représente 0 ou l'entier 1 ou 2 avec la somme de n et m étant égale à 3,
- les symboles Y sont identiques ou différents et représentent
 - a) un atome d'hydrogène,
 - b) un groupement hydroxyle,
 - c) un atome d'halogène,
 - d) un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_{12} , de préférence en C_1 - C_8 , linéaire ou ramifié, de préférence substitué par au moins un élément électroattracteur comme un atome d'halogène et en particulier un atome de fluor, ou par un radical de formule $B(R)_2$ avec R tel que défini précédemment,
 - e) un radical alkoxy en C_1 - C_{12} , de préférence en C_1 - C_8 , linéaire ou ramifié, de préférence substitué par au moins un élément électroattracteur comme un atome d'halogène et en particulier un atome de fluor,

15

20

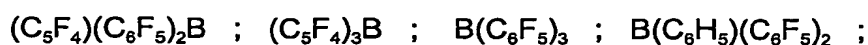
25

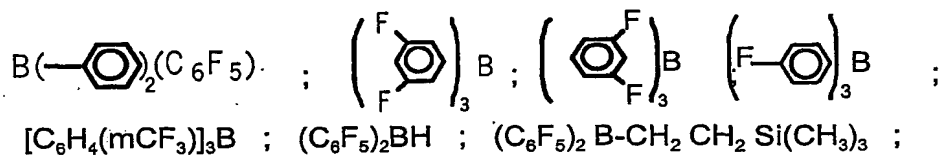
f) $-C_2H_4-Si(Q)_3$ avec les symboles Q identiques ou différents représentant un groupe alkyle ou alkoxy en C_1 à C_{10} ou un oligomère siloxane inférieur à 10 atomes de silicium le cas échéant substitué par un radical de formule $B(R)_2$ avec R tel que défini ci-dessus, ou

5 g) deux groupements Y peuvent être liés entre eux de manière à constituer avec l'atome de bore auquel ils sont liés un cycle polycondensé ou non en C_5-C_{14} avec ledit cycle pouvant être saturé, insaturé, ponté et/ou aromatique et comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de bore avec l'atome bore présent dans ledit cycle pouvant lui-même être substitué par un radical tel que défini pour Y en formule générale (Ia) et

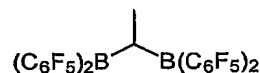
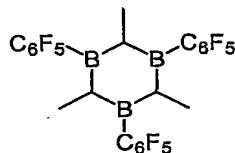
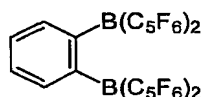
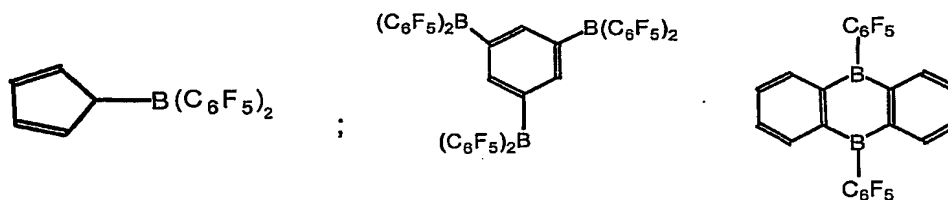
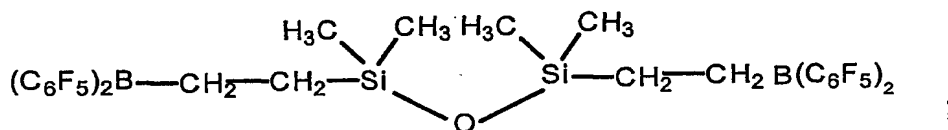
- les symboles X' sont identiques ou différents et représentent
 - un atome d'halogène de préférence un atome de fluor,
 - un radical hydrocarboné en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_8 , linéaire, ramifié, mono- ou poly- cyclique, saturé, insaturé ou aromatique et de préférence substitué par au moins un élément électroattracteur comme un atome d'halogène et en particulier un atome de fluor ou un radical alkyle en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié, mono- poly- ou per-halogéné avec en particulier le fluor
- les indices p sont identiques ou différents et représentent 0 ou un entier compris entre 1 et 5, avec de préférence au moins l'un des symboles p supérieur à 3 et plus préférentiellement égal à 5 avec la somme $p + q$ étant inférieure à 6.

5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le catalyseur est choisi parmi

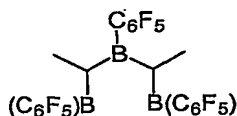




5



10



6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le catalyseur est mis en œuvre en solution dans un solvant ou sans solvant.

15

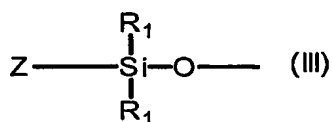
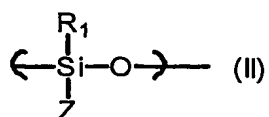
7. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le catalyseur est utilisé à une quantité variant entre 0,0001 et 5 parties en poids de la matière sèche en monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane à faire réagir.

20

8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes à motif

réactif SiH possèdent au moins des motifs de formule (II) et sont terminés par des motifs de formule (III) ou cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :

5



dans lesquelles :

10

- les symboles R_1 , identiques ou différents et représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

15

- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué

20

- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

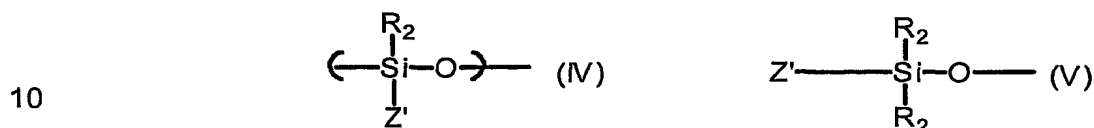
- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :

25

- un radical hydrogène,
- un groupement R_1 ,

- avec l'un au moins des symboles Z constituant, par molécule, un motif SiH.

9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes à motif réactif SiOH possèdent au moins des motifs de formule (IV) et sont terminés par des motifs de formule (V) ou cycliques constitués de motifs de formule (IV) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

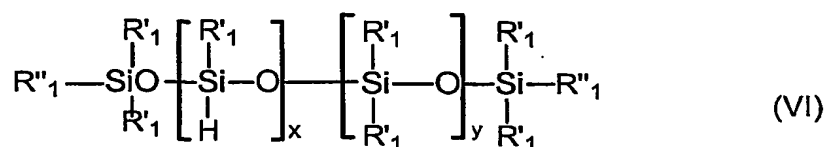
- les symboles R₂, identiques ou différents et représentent :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
 - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- les symboles Z' sont semblables ou différents et représentent :

- un groupement hydroxyle,
- un groupement R_1 ,
- avec l'un au moins des symboles Z' constituant, par molécule, un motif SiOH.

5

10. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif SiH répondent à la formule générale VI :

10



dans laquelle :

- x et y un nombre entier variant entre 0 et 200

15

- R'_1 et R''_1 représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

20

- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué

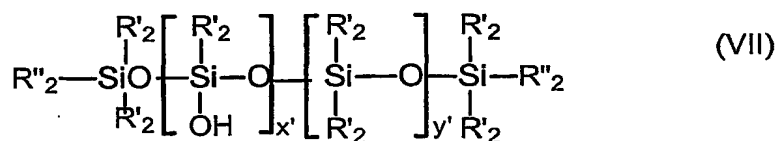
25

- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement-sur la partie aryle

avec les radicaux R'_1 pouvant être identiques ou différents.

11. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif SiOH répondent à la la formule générale VII :

5



dans laquelle :

10

- x' et y' un nombre entier variant entre 0 et 1300

- R'_2 et R''_2 représentent indépendamment l'un de l'autre

15

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,

20

- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement—sur la partie aryle,

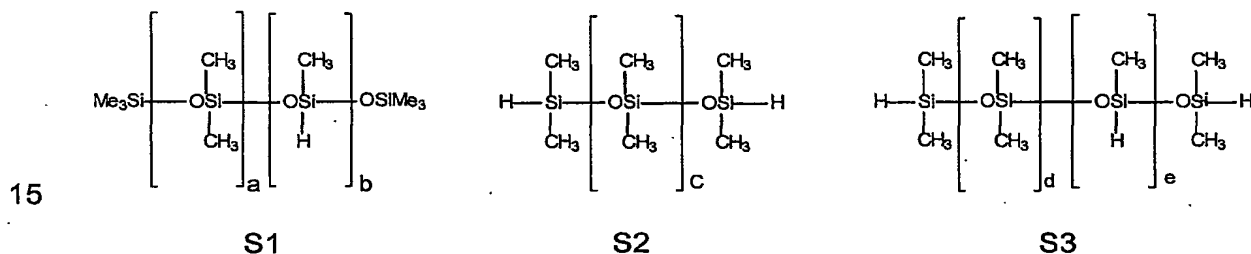
avec les radicaux R'_2 pouvant être identiques ou différents.

25

12. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif SiH comportent de 1 à 50 motifs SiH actifs par molécule.

5 13. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif SiOH comportent de 1 à 50 motifs SiOH actifs par molécule.

10 14. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif SiH réactif sont choisis parmi les composés de formule :



avec a, b, c, d et e représentant un nombre variant de :

20 - dans le polymère de formule S1 :

$0 \leq a \leq 150$ de préférence $0 \leq a \leq 100$ de préférence $0 \leq a \leq 20$

et

$1 \leq b \leq 55$ de préférence $10 \leq b \leq 55$ de préférence $30 \leq b \leq 55$

25 - dans le polymère de formule S2 :

$0 \leq c \leq 15$

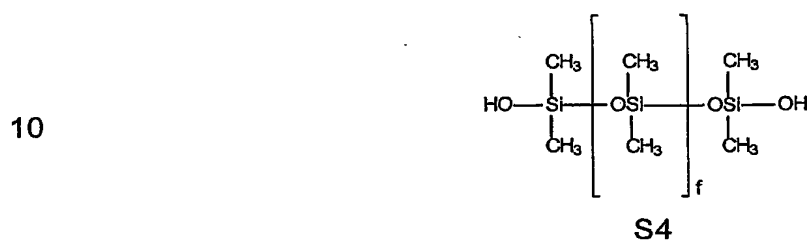
- dans le polymère de formule S3 :

$5 \leq d \leq 200$ de préférence $20 \leq d \leq 50$

et

$2 \leq e \leq 50$ de préférence $10 \leq e \leq 30$

15. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif SiOH réactif sont choisis parmi les composés de formule



avec $1 \leq f \leq 1200$ de préférence $50 \leq f \leq 400$ de préférence $150 \leq f \leq 250$.

- 15 16. Procédé pour polymériser et/ou réticuler d'une part des monomères, oligomères ou polymères de type organosiloxane possédant au moins par molécule un motif SiH réactif dit (A) et d'autre part des monomères, oligomères ou polymères de type organosiloxane possédant au moins par molécule un motif SiOH réactif dit (B), caractérisé en ce que l'on procède à au moins une
- 20 déshydrogénécondensation entre lesdits composés (A) et (B) en présence d'un catalyseur tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 et en ce que ladite déshydrogénécondensation est initiée par thermoactivation dudit catalyseur.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que les composés
- 25 A et B sont tels que définis en revendications 8 à 15.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que le catalyseur est ajouté au mélange des composés (A) et (B).

19. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que le catalyseur est mélangé avec le composé (B) puis l'ensemble est mis en présence du composé (A).

5

20. Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part des monomères, oligomères ou polymères de type organosiloxane possédant au moins par molécule un motif SiOH réactif, d'autre part, des monomères, oligomères ou polymères de type organosiloxane possédant au moins par molécule un motif SiH réactif et au moins à titre de catalyseur un dérivé de bore tel que défini dans les revendications 1 à 7.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que les monomères, oligomères ou polymères à réticuler et/ou polymériser sont tels que définis en revendication 8 à 15.

22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent aminé.

20

23. Utilisation d'une composition selon la revendication 20 ou 22, pour rendre un matériau non adhérent.

24. Revêtement obtenu à partir d'une composition selon la revendication 20 ou 22.

25

25. Article constitué d'un matériau solide dont une surface au moins est revêtue de la composition selon la revendication 20 ou 22 réticulée et/ou polymérisée thermiquement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/FR 01/00982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/55 C08G77/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 752 239 A (RHONE POULENC CHIMIE) 13 February 1998 (1998-02-13) claim 1	1
A	US 5 767 217 A (FRANCES JEAN-MARC ET AL) 16 June 1998 (1998-06-16) claim 1	1
A	US 5 292 799 A (NAITO HIROYUKI ET AL) 8 March 1994 (1994-03-08) claim 1	1
A	US 3 070 560 A (VIRGIL L. METEVIA) 25 December 1962 (1962-12-25) claim 1 column 2, line 26 - line 35 column 3, line 67 -column 4, line 30 -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2001

Date of mailing of the international search report

06/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/00982

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 11 53 976 B (FABRENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.) 5 September 1963 (1963-09-05) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2752239 A	13-02-1998	AU 3945597 A BR 9711029 A EP 0917548 A WO 9805700 A JP 2000502745 T	25-02-1998 17-08-1999 26-05-1999 12-02-1998 07-03-2000
US 5767217 A	16-06-1998	FR 2709757 A AT 161278 T BR 9407710 A CA 2170763 A CN 1133054 A DE 69407420 D DE 69407420 T EP 0717757 A ES 2110775 T WO 9507312 A JP 9504044 T	17-03-1995 15-01-1998 12-02-1997 16-03-1995 09-10-1996 29-01-1998 23-04-1998 26-06-1996 16-02-1998 16-03-1995 22-04-1997
US 5292799 A	08-03-1994	JP 6096850 A	08-04-1994
US 3070560 A	25-12-1962	NONE	
DE 1153976 B		CH 418115 A FR 1319697 A GB 950382 A NL 277487 A US 3194680 A	31-07-1966 22-05-1963 26-02-1964 13-07-1965

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde internationale No
PCT/FR 01/00982

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K5/55 C08G77/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08K C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 752 239 A (RHONE POULENC CHIMIE) 13 février 1998 (1998-02-13) revendication 1	1
A	US 5 767 217 A (FRANCES JEAN-MARC ET AL) 16 juin 1998 (1998-06-16) revendication 1	1
A	US 5 292 799 A (NAITO HIROYUKI ET AL) 8 mars 1994 (1994-03-08) revendication 1	1
A	US 3 070 560 A (VIRGIL L. METEVIA) 25 décembre 1962 (1962-12-25) revendication 1 colonne 2, ligne 26 - ligne 35 colonne 3, ligne 67 -colonne 4, ligne 30 -/-	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juin 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No
PCT/FR 01/00982

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DE 11 53 976 B (FABRENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.) 5 septembre 1963 (1963-09-05) revendication 1</p> <p>-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

nde Internationale No

PCT/FR 01/00982

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2752239	A	13-02-1998	AU 3945597 A	25-02-1998
			BR 9711029 A	17-08-1999
			EP 0917548 A	26-05-1999
			WO 9805700 A	12-02-1998
			JP 2000502745 T	07-03-2000
US 5767217	A	16-06-1998	FR 2709757 A	17-03-1995
			AT 161278 T	15-01-1998
			BR 9407710 A	12-02-1997
			CA 2170763 A	16-03-1995
			CN 1133054 A	09-10-1996
			DE 69407420 D	29-01-1998
			DE 69407420 T	23-04-1998
			EP 0717757 A	26-06-1996
			ES 2110775 T	16-02-1998
			WO 9507312 A	16-03-1995
			JP 9504044 T	22-04-1997
US 5292799	A	08-03-1994	JP 6096850 A	08-04-1994
US 3070560	A	25-12-1962	AUCUN	
DE 1153976	B		CH 418115 A	31-07-1966
			FR 1319697 A	22-05-1963
			GB 950382 A	26-02-1964
			NL 277487 A	
			US 3194680 A	13-07-1965

THIS PAGE BLANK (USPTO)